

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
12. Mai 2005 (12.05.2005)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2005/042599 A1

(51) Internationale Patentklassifikation: C08F 299/00, 8/00

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2004/052619

(22) Internationales Anmeldedatum:
22. Oktober 2004 (22.10.2004)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
103 51 814.2 30. Oktober 2003 (30.10.2003) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): LEIBNIZ-INSTITUT FÜR POLYMER-FORSCHUNG DRESDEN e.V. [DE/DE]; Hohe Str. 6, 01069 Dresden (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): LEHMANN, Dieter [DE/DE]; Elsa-Brandström-Weg 7, 01640 Coswig (DE). KLÜPFEL, Bernd [DE/DE]; Zwinglstr. 23, 01277 Dresden (DE).

(74) Anwalt: RAUSCHENBACH, Marion; Bienertstr. 15, 01172 Dresden (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: RADICALLY COUPLED PTFE POLYMER COMPOUNDS AND METHOD FOR THE PRODUCTION THEREOF.

(54) Bezeichnung: RADIKALISCH GEKOPPELTE PTFE-POLYMER-COMPOUNDS UND VERFAHREN ZU IHRER HERSTELLUNG

(57) Abstract: The invention relates to the field of chemistry and, more particularly, to radically coupled PTFE polymer compounds which can, for instance, be used as tribo materials. The invention also relates to a method for the production thereof. The aim of the invention is to disclose radically coupled PTFE polymer compounds exhibiting improved resistance to abrasion for comparable sliding properties and to disclose a simple and effective method for the production of said compounds. The radically PTFE polymer compounds consist of PTFE powders which are radiation-chemically and or plasma-chemically modified, whereby olefinically unsaturated polymers are chemically-radically coupled by reactive conversion into a melt on the particle-surface thereof. According to the inventive method for producing radically coupled PTFE polymer compounds, wherein PTFE powders are reacted with reactive perfluoroalkyl-(peroxy) radical centers after a radiation-chemical and/or plasma-chemical modification are reactively converted into a melt by adding olefinically unsaturated polymers.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung bezieht sich auf das Gebiet der Chemie und betrifft radikalisch gekoppelte PTFE-Polymer-Compounds, die beispielsweise als Tribowerkstoffe zur Anwendung kommen können und ein Verfahren zu ihrer Herstellung. Aufgabe der Erfindung ist es, radikalisch gekoppelte PTFE-Polymer-Compounds anzugeben, welche bei vergleichbaren Gleiteigenschaften verbesserte Verschleißfestigkeiten aufweisen, und weiterhin ein einfaches und leistungsfähiges Verfahren zur Herstellung derartiger Compounds anzugeben. Gelöst wird die Aufgabe durch radikalisch gekoppelte PTFE-Polymer-Compounds, die aus strahlenchemisch und/oder plasmachemisch modifizierten PTFE-Pulvern bestehen, an deren Partikeloberfläche olefinisch ungesättigte Polymere in Schmelze über eine reaktive Umsetzung chemisch radikalisch gekoppelt sind. Die Aufgabe wird weiterhin gelöst durch ein Verfahren zur Herstellung von radikalisch gekoppelten PTFE-Polymer-Compounds, bei denen PTFE-Pulver mit reaktiven Perfluoralkyl-(peroxy-)Radikal-Zentren nach einer strahlenchemischen und/oder plasmachemischen Modifizierung in Schmelze unter Zugabe von olefinisch ungesättigten Polymeren reaktiv umgesetzt werden.

BEST AVAILABLE COPY

WO 2005/042599

PCT/EP2004/052619

Radikalisch gekoppelte PTFE-Polymer-Compounds und Verfahren zu ihrer Herstellung

Die Erfindung bezieht sich auf das Gebiet der Chemie und betrifft radikalisch gekoppelte PTFE-Polymer-Compounds, die beispielsweise als Tribowerkstoffe zur Anwendung kommen können und ein Verfahren zu ihrer Herstellung.

„Bei der Suche nach geeigneten Polymermaterialien für den Kernreaktorbau wurde festgestellt, daß PTFE – im Gegensatz zu seiner hohen chemischen und thermischen Stabilität – außerordentlich strahlenempfindlich ist. Es wird sowohl unter inerten Bedingungen als auch in Gegenwart von Sauerstoff schon bei geringer Energiedosis abgebaut, bereits bei 0,2 bis 0,3 kGy spröde und bei < 100 kGy bröckelig. ...

Ab etwa 360°C wird der rein strahlenchemische Abbau merklich von einem thermischen überlagert. ...

Wegen des stochastischen Verlaufs des strahlenchemischen Abbaus entstehen Reaktionsprodukte mit einem breiten Kettenlängenspektrum. ...

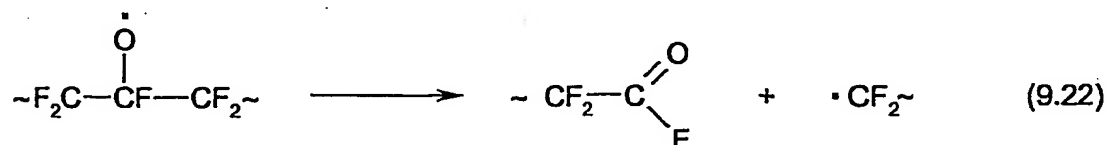
Bei Bestrahlung von PTFE in Gegenwart von Sauerstoff werden aus den zunächst entstehenden Perfluoralkylradikalen Peroxy- und Alkoxyradikale gebildet...

Über die Zwischenstufe der Bildung des Alkoxyradikals wird das endständige Perfluoralkylradikal unter Kettenverkürzung und Bildung von Carbonyldifluorid schrittweise abgebaut...

WO 2005/042599

PCT/EP2004/052619

Dagegen entstehen aus den seitenständigen Alkoxyradikalen Perfluoralkansäurefluoride und endständige Perfluoralkylradikale ...



...Ungesinterte und unverpreßte PTFE-Emulsions- und -Suspensionspolymerisate sind von faserig-filzigem Charakter. Eine Übertragung z. B. der antiadhäsiven und Gleiteigenschaften des PTFE auf andere Medien durch Einarbeitung in wäßrige oder organische Dispersionen, Polymere, Farben, Lacke, Harze oder Schmierstoffe ist nicht möglich, weil dieses PTFE sich nicht homogenisieren läßt, sondern zur Klumpenbildung neigt, agglomeriert, aufschwimmt oder sich absetzt.

Durch die Einwirkung energiereicher Strahlung mit einer Energiedosis von etwa 100 kGy wird aus den faserig-filzigen Polymerisaten infolge partiellen Abbaus der Polymerketten ein rieselfähiges Feinpulver erhalten. Dieses Pulver enthält noch lockere Agglomerate, die leicht zu Primärteilchen mit < 5 µm Partikeldurchmesser zerteilt werden können. Bei Bestrahlung in Gegenwart von Reaktanten werden funktionelle Gruppen in das Polymere eingebaut. Erfolgt die Bestrahlung in Luft, so werden nach Gl. (9.22) (und anschließender Hydrolyse der -COF-Gruppen durch Luftfeuchtigkeit) Carboxylgruppen erhalten. Wird vor der Bestrahlung (NH₄)₂SO₃ zugemischt, dann sind S-haltige Gruppen zu erzielen. Diese funktionellen Gruppen mindern die Hydrophobie und Organophobie des PTFE so wesentlich, daß die gewonnenen Feinpulver gut mit anderen Medien homogenisiert werden können. Die positiven Eigenschaften des PTFE, wie die exzellenten Gleit-, Trenn- und Trockenschmiereigenschaften sowie die hohe chemische und thermische Stabilität, bleiben erhalten. Carboxyl- und Sulfogruppen, an die perfluorierte Kette gebunden, besitzen ebenfalls hohe chemische Inertheit....

Wegen der Unlöslichkeit des PTFE und seiner Abbauprodukte (mit Ausnahme der sehr niedermolekularen Produkte) können die üblichen Methoden der Molmassenbestimmung nicht angewandt werden. Die Molmassenbestimmung muß auf indirektem Wege erfolgen." [A. Heger et al., Technologie der Strahlenchemie an Polymeren, Akademie-Verlag Berlin 1990]

WO 2005/042599

PCT/EP2004/052619

Nachteilig wirkt sich vielfach die Unverträglichkeit mit anderen Materialien aus. Durch eine chemische Aktivierung von PTFE durch die bekannten Verfahren mit (1.) Natriumamid in flüssigem Ammoniak und (2.) Alkalialkyl- und Alkali-Aromaten-Verbindungen in aprotischen inerten Lösungsmitteln ist eine Modifizierung zu erreichen. Über diese Modifizierungen können reaktiv oder auch nur über adsorptive Kräfte verbesserte Grenzflächenwechselwirkungen erreicht werden.

Die Verwertung der Produkte des PTFE-Abbaus erfolgt in vielfältigen Einsatzgebieten - so auch als Additiv zu Kunststoffen zum Zwecke der Erzielung von Gleit- oder Antihafteigenschaften. Die Feinpulversubstanzen liegen mehr oder minder fein dispergiert als Füllstoffkomponente in einer Matrix vor [Ferse et al., Plaste u. Kautschuk, 29 (1982), 458; Ferse et al. DD-PS 146 716 (1979)]. Beim Lösen der Matrixkomponente ist das PTFE-Feinpulver eliminierbar bzw. wird zurückerhalten.

Obwohl in den Einsatzgebieten von PTFE-Feinpulver eine Verbesserung der Eigenschaften im Vergleich zu den kommerziellen fluorcarbonfreien Additiven erreicht wird, ist die Unverträglichkeit, die Unlöslichkeit, die Einlagerung und auch inhomogene Verteilung für viele Einsatzgebiete von Nachteil.

Weiterhin bekannt sind gepfropfte fluorhaltige Kunststoffe (US 5,576,106), die aus fluorhaltigen Kunststoffpartikeln bestehen, an deren Oberfläche eine nichthomopolymerisierte ethylenisch ungesättigte Verbindung angepfropft ist. Dabei können die nichthomopolymerisierten ethylenisch ungesättigten Verbindungen Säuren, Ester oder Anhydride sein.

Hergestellt werden diese gepfropften fluorhaltigen Kunststoffe, indem das fluorhaltige Kunststoffpulver in Gegenwart der ethylenisch ungesättigten Verbindung einer Quelle von ionisierender Strahlung ausgesetzt wird. Dabei erfolgt die Anbindung der ethylenisch ungesättigten Verbindungen an die Oberfläche der fluorhaltigen Kunststoffpartikel.

Aufgabe der Erfindung ist es, radikalisch gekoppelte PTFE-Polymer-Compounds anzugeben, welche bei vergleichbaren Gleiteigenschaften verbesserte Verschleißfestigkeiten aufweisen und dadurch die Lebensdauer der Bauteile aus

WO 2005/042599

PCT/EP2004/052619

diesen Compounds verlängert ist, und weiterhin ein einfaches und leistungsfähiges Verfahren zur Herstellung derartiger Compounds anzugeben.

Die Aufgabe wird durch die in den Ansprüchen angegebene Erfindung gelöst. Weiterbildungen sind Gegenstand der Unteransprüche.

Die erfindungsgemäßen, radikalisch gekoppelten PTFE-Polymer-Compounds bestehen aus strahlenchemisch oder plasmachemisch modifizierten PTFE-Pulvern, an deren Partikeloberfläche olefinisch ungesättigte Polymere in Schmelze über eine reaktive Umsetzung radikalisch gekoppelt sind.

Dabei ist vorteilhafterweise die Bindungsstelle der olefinisch ungesättigten Polymere mit der PTFE-Partikeloberfläche an der Polymerkette statistisch verteilt.

Vorteilhafterweise ist das PTFE-Pulver strahlenchemisch modifiziert.

Ebenfalls vorteilhafterweise ist das PTFE-Pulver mit einer Strahlendosis von größer 50 kGy und vorzugsweise mit einer Strahlendosis von größer 100 kGy strahlenchemisch modifiziert.

Es ist auch vorteilhaft, dass das PTFE-Pulver in Gegenwart von Reaktanten, vorzugsweise unter Sauerstoffeinfluss, strahlenchemisch modifiziert ist.

Weiterhin vorteilhafterweise sind als olefinisch ungesättigte Polymere solche Polymere, die olefinisch ungesättigte Gruppen in der Hauptkette und/oder in der Seitenkette besitzen, radikalisch gekoppelt.

Derartig vorteilhafte olefinisch ungesättigte Polymere sind radikalisch gekoppelte SBS, ABS, SBR, NBR, NR sowie weitere Butadien- und/oder Isopren-Homo-, -Co- oder -Ter-Polymere.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren zur Herstellung von radikalisch gekoppelten PTFE-Polymer-Compounds werden PTFE-Pulver mit reaktiven Perfluoralkyl-(peroxy-)Radikal-Zentren nach einer strahlenchemischen und/oder plasmachemischen

WO 2005/042599

PCT/EP2004/052619

Modifizierung in Schmelze unter Zugabe von olefinisch ungesättigten Polymeren reaktiv umgesetzt.

Vorteilhafterweise wird strahlenchemisch modifiziertes PTFE-Pulver eingesetzt.

Ebenfalls vorteilhafterweise wird PTFE-Pulver eingesetzt, welches mit einer Strahlendosis von größer 50 kGy und vorzugsweise mit einer Strahlendosis von größer 100 kGy strahlenchemisch modifiziert worden ist.

Es ist auch vorteilhaft, wenn PTFE-Pulver in Gegenwart von Reaktanten, vorzugsweise unter Sauerstoffeinfluss, strahlenchemisch modifiziert wird.

Weiterhin ist es von Vorteil, wenn das PTFE-Pulver als Mikropulver eingesetzt wird.

Und auch von Vorteil ist es, wenn die Reaktion in Schmelze in einem Schmelzemischer, vorzugsweise in einem Extruder, realisiert wird.

Weiterhin vorteilhafterweise werden als olefinisch ungesättigte Polymere solche Polymere, die olefinisch ungesättigte Gruppen in der Hauptkette und/oder in der Seitenkette besitzen, eingesetzt.

Als derartig vorteilhafte olefinisch ungesättigte Polymere werden SBS, ABS, SBR, NBR, NR sowie weitere Butadien- und/oder Isopren-Homo-, -Co- oder -Ter-Polymere eingesetzt.

Die erfindungsgemäße radikalische Kopplung von PTFE-Mikropulvern mit olefinisch ungesättigten Polymeren über eine (Schmelze-)Modifizierungsreaktion führt zur Kompatibilisierung und festen Einbindung in einer Matrix, was vorteilhaft für Tribowerkstoffe ausgenutzt werden kann. So können spezielle Thermoplaste, Elastomere und spezielle Duromere mit PTFE über reaktive Umsetzung/Extrusion in der Form modifiziert werden, dass neben einer vergleichbaren Gleitreibung eine erhöhte Verschleißfestigkeit erreicht wird, im Vergleich zu den reinen Ausgangsstoffen und den physikalischen Mischungen mit PTFE.

WO 2005/042599

PCT/EP2004/052619

In der vorzugsweise strahlenchemischen Modifizierung von PTFE zu PTFE-Mikropulvern entstehen bevorzugt persistente (langlebige) reaktiven Perfluoralkyl-(peroxy-)Radikal-Zentren, die überraschenderweise zur Kopplung mit olefinisch ungesättigten Polymeren in einer reaktiven Umsetzung befähigt sind. Mit einer Plasmabehandlung können oberflächlich ähnliche reaktive Perfluoralkyl-(peroxy-)Radikal-Zentren erzeugt und für diese Kopplungsreaktion eingesetzt werden, jedoch sind diese reaktiven Perfluoralkyl-(peroxy-)Radikal-Zentren in ihrer Verteilung und Dichte im Vergleich zu den strahlenchemisch hergestellten reaktiven Perfluoralkyl-(peroxy-)Radikal-Zentren nicht optimal. So konnte über IR-Spektroskopie nach der Schmelzmodifizierung im Laborknetter für SBS, ABS und auch olefinisch ungesättigte Elastomere wie z. B. SBR, NBR, NR, Polybutadien usw. mit strahlenchemisch modifiziertem PTFE-(Mikro-)Pulver und nach Abtrennung der ungebundenen Matrix eine chemische Kopplung nachgewiesen werden, d. h. die Polymere waren über Extraktion vom PTFE-(Mikro-)Pulver nicht mehr abtrennbar – im Vergleich zu physikalischen Mischungen, in denen das PTFE unverändert quantitativ abgetrennt werden konnte.

Die erfindungsgemäße radikalische Kopplung des PTFE und die dadurch erfolgte Einbindung/Kompatibilisierung in eine Matrix führt zur Verbesserung der Material- und der Gleitreibungseigenschaften sowie zur Erhöhung der Verschleißfestigkeit im Vergleich zu den unmodifizierten Ausgangsstoffen und den physikalischen Mischungen mit PTFE. Zur Verbesserung der Verschleißfestigkeit ist es weiter vorteilhaft, die chemisch gekoppelten PTFE-Partikel gleichzeitig als Speichermedium für das PFPE-Additiv (PFPE = Perfluorpolyether) zu nutzen, das mit der Polymermatrix unverträglich ist und zur Erniedrigung des Reibungskoeffizienten bei gleichzeitiger Erhöhung der Verschleißfestigkeit beiträgt.

Erfindungsgemäß hergestellt werden die radikalisch gekoppelten PTFE-Polymer-Compounds, indem beispielsweise ein PTFE-Emulsionspolymerisat (TF 2025 von Dyneon) mit 200 kGy bestrahlt und ein PTFE-Suspensionspolymerisat (TF 1750 von Dyneon) an Luft mit 500 kGy bestrahlt wird. Während der Bestrahlung in 50 kGy-Schritten unter Abbau zu PTFE-Mikropulver werden reaktiven Perfluoralkyl-(peroxy-)Radikal-Zentren erzeugt, die in Gegenwart von Luft sich teilweise in relativ stabile/langlebige Peroxyradikale umwandeln.

WO 2005/042599

PCT/EP2004/052619

Nach dem Stand der Technik ist bekannt, dass diese PTFE-(Mikro-)Pulver getempert werden können. Dadurch werden die reaktiven Perfluoralkyl-(peroxy-)Radikal-Zentren insbesondere mit steigenden Temperaturen zerstört [K. Schierholz u. a., J. Polym. Sci. Part B, Polymer Physics, Vol. 37, 2404-2411 (1999)].

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren werden PTFE-(Mikro-)Pulver mit den entstandenen reaktiven Perfluoralkyl-(peroxy-)Radikal-Zentren eingesetzt.

Die reaktiven Perfluoralkyl-(peroxy-)Radikal-Zentren werden gezielt für die Kopplung mit olefinisch ungesättigten Polymeren genutzt, indem in der Schmelzmodifizierungsreaktion/reaktiven Extrusion über eine radikalische Kopplung die chemisch gekoppelten PTFE-Polymer-Compounds entstehen.

Eine derartige Kopplung von olefinisch ungesättigten Polymeren an der Oberfläche von PTFE-Pulverpartikeln konnte vor der Erfindung noch nicht realisiert werden.

Durch die chemische Kopplung weisen diese Produkte verbesserte mechanische und tribologische Eigenschaften auf. Diese Produkte sind vor allem von Interesse für Gleitreibungsprozesse. Durch die radikalische Modifizierung/Kompatibilisierung des PTFE-Partikels mit dem Matrix-Material wird eine gute Anbindung und eine Verbesserung der Verschleißfestigkeit erreicht, da das PTFE-Korn nicht durch mechanische Beanspruchung aus dem Matrix-Material herausgerieben werden kann. Da das PTFE-Korn in direkter Wechselwirkung mit der Matrix steht, werden im Vergleich zu den physikalischen Mischungen je nach Anbindungsgrad auch verbesserte Materialeigenschaften beobachtet.

Mit der chemischen Kopplung des PTFE in der Matrix werden neue Materialien erhalten, die bei vergleichbaren Gleitreibungskoeffizienten verbesserte Verschleißfestigkeiten, d. h. eine erhöhte Lebensdauer in den Anwendungen aufweisen. Ferner wird durch Zugabe von PFPE eine weitere Erniedrigung der Gleitreibungskoeffizienten und eine spürbare Verbesserung der Verschleißfestigkeit erzielt, wobei das chemisch gekoppelte PTFE zusätzlich als Spelchmedium fungiert.

Im Weiteren wird die Erfindung an mehreren Ausführungsbeispielen näher erläutert.

WO 2005/042599

PCT/EP2004/052619

**Vergleichsbeispiel 1: Schmelzmodifizierung von SBS mit PTFE-Mikropulver,
unbestrahlt**

40g SBS (Cariflex TR 1102 S, stabilisiert) wird bei 160°C im Laborkneteter mit 60 U/min aufgeschmolzen. Nach 3 Minuten werden 20 g thermisch abgebautes PTFE-Polymerisat (TF 9205 von Dyneon, unbestrahlt) zudosiert. 5 Minuten nach der PTFE-Zugabe wird der Versuch abgebrochen und das Material aus der Kneterkammer entfernt. Das SBS-Matrixmaterial wird durch Lösen in Methylenchlorid und Zentrifugieren vom PTFE-Festprodukt abgetrennt. Das Festprodukt/der Rückstand wird erneut mit Methylenchlorid aufgeschlämmt. Das Lösen/Extrahieren und Zentrifugieren wurde 4-mal wiederholt, dann das PTFE-Festprodukt abgetrennt und getrocknet.

Die IR-spektroskopische Untersuchung des abgetrennten gereinigten PTFE-Mikropulvers ergab kein chemisch gekoppeltes PTFE-SBS-Material. Es werden keine SBS-Absorptionen im IR-Spektrum gefunden. Diese physikalische PTFE-SBS-Mischung dient als Standard für die Messung des Gleitreibungskoeffizienten und der Verschleißfestigkeit im Rahmen der tribologischen Untersuchungen.

**Beispiel 1: Schmelzmodifizierung von SBS mit PTFE-Emulsionspolymerisat,
bestrahlt mit 500kGy**

Versuchsdurchführung und Abtrennung der Polymer-Matrix erfolgte analog Vergleichsbeispiel 1, es werden jedoch 20 g PTFE-Emulsionspolymerisat (TF 2025 von Dyneon), die mit 500 kGy bestrahlt wurden, verwendet.

Die IR-spektroskopische Untersuchung des abgetrennten und gereinigten PTFE-Mikropulvers ergab sehr starke SBS-Absorptionen neben denen des PTFE als Nachweis für chemisch gekoppeltes PTFE-SBS-Material. Im Vergleichsbeispiel 1 (physikalische Mischung) war nur reines PTFE im IR-Spektrum nachweisbar.

Die tribologischen Untersuchungen ergaben, dass das chemisch gekoppelte PTFE-SBS-Material einen vergleichbaren Gleitreibungskoeffizienten zur physikalischen Mischung aufweist, dass aber eine wesentlich erhöhte Verschleißfestigkeit zu beobachten ist. Der Verschleiß beim Klötzchen/Ring-Versuch mit dem chemisch gekoppelten Material weist eine Senkung auf 35 % im Vergleich zur physikalischen Mischung (Vergleichsbeispiel 1) auf.

WO 2005/042599

PCT/EP2004/052619

Beispiel 2: Schmelzmodifizierung von SBS mit PTFE-Suspensionspolymerisat,
bestrahlt mit 500kGy

Versuchsdurchführung und Abtrennung der Polymer-Matrix erfolgte analog Vergleichsbeispiel 1, es werden jedoch 20 g PTFE-Suspensionspolymerisat (TF 1750 von Dyneon), die mit 500 kGy bestrahlt wurden, verwendet.

Die IR-spektroskopische Untersuchung des abgetrennten und gereinigten PTFE-Mikropulvers ergab starke SBS-Absorptionen neben denen des PTFE als Nachweis für chemisch gekoppeltes PTFE-SBS-Material. Im Vergleichsbeispiel 1 (physikalische Mischung) war nur reines PTFE im IR-Spektrum nachweisbar.

Die tribologischen Untersuchungen ergaben, dass das chemisch gekoppelte PTFE-SBS-Material einen vergleichbaren Gleitreibungskoeffizienten zur physikalischen Mischung aufweist, dass aber eine wesentlich erhöhte Verschleißfestigkeit zu beobachten ist. Der Verschleiß beim Klötzchen/Ring-Versuch mit dem chemisch gekoppelten Material weist eine Senkung auf 48 % im Vergleich zur physikalischen Mischung (Vergleichsbeispiel 1) auf.

Vergleichsbeispiel 2: Schmelzmodifizierung von SBR mit PTFE-Mikropulver,
unbestrahlt

40 g SBR-Elastomer werden kleingeschnitten bei 140°C im Laborknetter mit 60 U/min plastifiziert. Nach 2 Minuten werden 20 g thermisch abgebautes PTFE-Polymerisat (TF 9205 von Dyneon, unbestrahlt) zudosiert. 5 Minuten nach der PTFE-Zugabe wird der Versuch abgebrochen und das Material aus der Kneterkammer entfernt. Das SBR-Matrixmaterial wird durch Lösen in Methylenchlorid und Zentrifugieren vom PTFE-Festprodukt abgetrennt. Das Festprodukt/der Rückstand wird erneut mit Methylenchlorid aufgeschlämmt. Das Lösen/Extrahieren und Zentrifugieren wurde 4-mal wiederholt, dann das PTFE-Festprodukt abgetrennt und getrocknet.

Die IR-spektroskopische Untersuchung des abgetrennten gereinigten PTFE-Mikropulvers ergab kein chemisch gekoppeltes PTFE-SBR-Material. Es werden keine SBR-Absorptionen im IR-Spektrum gefunden. Diese physikalische PTFE-SBR-Mischung dient nach Vulkanisation als Standard für die Messung des Gleitreibungskoeffizienten und der Verschleißfestigkeit im Rahmen der tribologischen Untersuchungen.

WO 2005/042599

PCT/EP2004/052619

**Beispiel 3: Schmelzmodifizierung von SBR mit PTFE-Emulsionspolymerisat,
bestrahlt mit 500kGy**

Versuchsdurchführung und Abtrennung der Polymer-Matrix erfolgte analog Vergleichsbeispiel 2, es werden jedoch 20 g PTFE-Emulsionspolymerisat (TF 2025 von Dyneon), die mit 500 kGy bestrahlt wurden, verwendet.

Die IR-spektroskopische Untersuchung des abgetrennten und gereinigten PTFE-Mikropulvers ergab sehr starke SBR-Absorptionen neben denen des PTFE als Nachweis für chemisch gekoppeltes PTFE-SBR-Material. Im Vergleichsbeispiel 2 (physikalische Mischung) war nur reines PTFE im IR-Spektrum nachweisbar.

Die tribologischen Untersuchungen wurden an vulkanisierten Probekörpern durchgeführt – die Versuche ergaben, dass das chemisch gekoppelte PTFE-SBR-Material einen vergleichbaren Gleitreibungskoeffizienten zu der physikalischen Mischung (Vergleichsbeispiel 2) aufweist, dass aber eine wesentlich erhöhte Verschleißfestigkeit zu beobachten ist. Der Verschleiß beim Klötzchen/Ring-Versuch wies eine Senkung auf 30 % auf.

Als weiterführende tribologische Untersuchung wurde kurz vor Abbruch des Laborkneterversuchs noch 0,5 Ma.-% PFPE (Perfluoropolyether, DuPont) zugegeben, was ergab, dass die vulkanisierten Probekörper Gleitreibungskoeffizienten im Vergleich zu der physikalischen Mischung (Vergleichsbeispiel 2) einen um ca. 30 % niedrigeren Wert aufweist und dass eine Zunahme der Verschleißfestigkeit zu beobachten ist. Der Verschleiß beim Klötzchen/Ring-Versuch wies eine Senkung auf 15 % auf.

**Beispiel 4: Schmelzmodifizierung von SBR mit PTFE-Suspensionspolymerisat,
bestrahlt mit 500kGy**

Versuchsdurchführung und Abtrennung der Polymer-Matrix erfolgte analog Vergleichsbeispiel 2, es werden jedoch 20 g PTFE-Suspensionspolymerisat (TF 1750 von Dyneon), die mit 500 kGy bestrahlt wurden, verwendet.

Die IR-spektroskopische Untersuchung des abgetrennten und gereinigten PTFE-Mikropulvers ergab starke SBR-Absorptionen neben denen des PTFE als Nachweis für chemisch gekoppeltes PTFE-SBR-Material. Im Vergleichsbeispiel 2 (physikalische Mischung) war nur reines PTFE im IR-Spektrum nachweisbar.

Die tribologischen Untersuchungen wurden an vulkanisierten Probekörpern durchgeführt – die Versuche ergaben, dass das chemisch gekoppelte PTFE-SBR-

WO 2005/042599

PCT/EP2004/052619

Material einen vergleichbaren Gleitreibungskoeffizienten zu der physikalischen Mischung (Vergleichsbeispiel 2) aufweist, dass aber eine wesentlich erhöhte Verschleißfestigkeit zu beobachten ist. Der Verschleiß beim Klötzchen/Ring-Versuch wies eine Senkung auf 43 % auf.

Als weiterführende tribologische Untersuchung wurde kurz vor Abbruch des Laborkneterversuchs noch 0,5 Ma.-% PFPE (Perfluorpolyether, DuPont) zugegeben, was ergab, dass die vulkanisierten Probekörper Gleitreibungskoeffizienten im Vergleich zu der physikalischen Mischung (Vergleichsbeispiel 2) einen um ca. 30 % niedrigeren Wert aufweist und dass eine Zunahme der Verschleißfestigkeit zu beobachten ist. Der Verschleiß beim Klötzchen/Ring-Versuch wies eine Senkung auf 18 % auf.

Vergleichsbeispiel 3: Schmelzmodifizierung von ABS mit PTFE-Mikropulver,
unbestrahlt

40 g ABS werden bei 210°C im Laborkneteter mit 80 U/min aufgeschmolzen. Nach 3 Minuten werden 20 g thermisch abgebautes PTFE-Polymerisat (TF 9205 von Dyneon, unbestrahlt) zudosiert. 5 Minuten nach der PTFE-Zugabe wird der Versuch abgebrochen und das Material aus der Kneterkammer entfernt. Das ABS-Matrixmaterial wird durch Lösen in Methylenchlorid und Zentrifugieren vom PTFE-Festprodukt abgetrennt. Das Festprodukt/der Rückstand wird erneut mit Methylenchlorid aufgeschlämmt. Das Lösen/Extrahieren und Zentrifugieren wurde 4-mal wiederholt, dann das PTFE-Festprodukt abgetrennt und getrocknet.

Die IR-spektroskopische Untersuchung des abgetrennten und gereinigten PTFE-Mikropulvers ergab kein chemisch gekoppeltes PTFE-ABS-Material. Es werden keine ABS-Absorptionen im IR-Spektrum gefunden. Diese physikalische PTFE-ABS-Mischung dient als Standard für die Messung des Gleitreibungskoeffizienten und der Verschleißfestigkeit im Rahmen der tribologischen Untersuchungen.

Beispiel 5: Schmelzmodifizierung von ABS mit PTFE-Emulsionspolymerisat,
bestrahlt mit 500kGy

Versuchsdurchführung und Abtrennung der Polymer-Matrix erfolgte analog Vergleichsbeispiel 3, es werden jedoch 20 g PTFE-Emulsionspolymerisat (TF 2025 von Dyneon), die mit 500 kGy bestrahlt wurden, verwendet.

WO 2005/042599

PCT/EP2004/052619

Die IR-spektroskopische Untersuchung des abgetrennten und gereinigten PTFE-Mikropulvers ergab sehr starke ABS-Absorptionen neben denen des PTFE als Nachweis für chemisch gekoppeltes PTFE-ABS-Material. Im Vergleichsbeispiel 3 (physikalische Mischung) war nur reines PTFE im IR-Spektrum nachweisbar.

Die tribologischen Untersuchungen ergaben, dass das chemisch gekoppelte PTFE-ABS-Material einen vergleichbaren Gleitreibungskoeffizienten zur physikalischen Mischung aufweist, dass aber eine wesentlich erhöhte Verschleißfestigkeit zu beobachten ist. Der Verschleiß beim Klötzchen/Ring-Versuch mit dem chemisch gekoppelten Material weist eine Senkung auf 50 % im Vergleich zur physikalischen Mischung (Vergleichsbeispiel 3) auf.

Beispiel 6: Schmelzmodifizierung von ABS mit PTFE-Suspensionspolymerisat
bestrahlt mit 500kGy

Versuchsdurchführung und Abtrennung der Polymer-Matrix erfolgte analog Vergleichsbeispiel 3, es werden jedoch 20 g PTFE-Suspensionspolymerisat (TF 1750 von Dyneon), die mit 500 kGy bestrahlt wurden, verwendet.

Die IR-spektroskopische Untersuchung des abgetrennten und gereinigten PTFE-Mikropulvers ergab starke ABS-Absorptionen neben denen des PTFE als Nachweis für chemisch gekoppeltes PTFE-ABS-Material. Im Vergleichsbeispiel 3 (physikalische Mischung) war nur reines PTFE im IR-Spektrum nachweisbar.

Die tribologischen Untersuchungen ergaben, dass das chemisch gekoppelte PTFE-ABS-Material einen vergleichbaren Gleitreibungskoeffizienten zur physikalischen Mischung aufweist, dass aber eine wesentlich erhöhte Verschleißfestigkeit zu beobachten ist. Der Verschleiß beim Klötzchen/Ring-Versuch mit dem chemisch gekoppelten Material weist eine Senkung auf 55 % im Vergleich zur physikalischen Mischung (Vergleichsbeispiel 3) auf.

Vergleichsbeispiel 4: Schmelzmodifizierung von NBR mit PTFE-Mikropulver,
unbestrahlt

40 g NBR-Elastomer werden kleingeschnitten bei 140°C im Laborkneter mit 50 U/min plastifiziert. Nach 2 Minuten werden 20 g thermisch abgebautes PTFE-Polymerisat (TF 9205 von Dyneon, unbestrahlt) zudosiert. 5 Minuten nach der PTFE-Zugabe wird der Versuch abgebrochen und das Material aus der Kneterkammer entfernt. Das NBR-Matrixmaterial wird durch Lösen in Methylenchlorid und Zentrifugieren vom

WO 2005/042599

PCT/EP2004/052619

PTFE-Festprodukt abgetrennt. Das Festprodukt/der Rückstand wird erneut mit Methylenchlorid aufgeschlämmt. Das Lösen/Extrahieren und Zentrifugieren wurde 4-mal wiederholt, dann das PTFE-Festprodukt abgetrennt und getrocknet.

Die IR-spektroskopische Untersuchung des abgetrennten gereinigten PTFE-Mikropulvers ergab kein chemisch gekoppeltes PTFE-NBR-Material. Es werden keine NBR-Absorptionen im IR-Spektrum gefunden. Diese physikalische PTFE-NBR-Mischung dient nach Vulkanisation als Standard für die Messung des Gleitreibungskoeffizienten bzw. der Verschleißfestigkeit im Rahmen der tribologischen Untersuchungen.

Beispiel 7: Schmelzmodifizierung von NBR mit PTFE-Emulsionspolymerisat, bestrahlt mit 500kGy

Versuchsdurchführung und Abtrennung der Polymer-Matrix erfolgte analog Vergleichsbeispiel 4, es werden jedoch 20 g PTFE-Emulsionspolymerisat (TF 2025 von Dyneon), die mit 500 kGy bestrahlt wurden, verwendet.

Die IR-spektroskopische Untersuchung des abgetrennten und gereinigten PTFE-Mikropulvers ergab sehr starke NBR-Absorptionen neben denen des PTFE als Nachweis für chemisch gekoppeltes PTFE-NBR-Material. Im Vergleichsbeispiel 4 (physikalische Mischung) war nur reines PTFE im IR-Spektrum nachweisbar.

Die tribologischen Untersuchungen wurden an vulkanisierten Probekörpern durchgeführt – die Versuche ergaben, dass das chemisch gekoppelte PTFE-SBR-Material einen vergleichbaren Gleitreibungskoeffizienten zu der physikalischen Mischung (Vergleichsbeispiel 4) aufweist, dass aber eine wesentlich erhöhte Verschleißfestigkeit zu beobachten ist. Der Verschleiß beim Klötzchen/Ring-Versuch wies eine Senkung auf 35 % auf.

Als weiterführende tribologische Untersuchung wurde kurz vor Abbruch des Laborkneterversuchs noch 0,5 Ma.-% PFPE (Perfluorpolyether, DuPont) zugegeben, was ergab, dass die vulkanisierten Probekörper Gleitreibungskoeffizienten im Vergleich zu der physikalischen Mischung (Vergleichsbeispiel 4) einen um ca. 40 % niedrigeren Wert aufweist und dass eine Zunahme der Verschleißfestigkeit zu beobachten ist. Der Verschleiß beim Klötzchen/Ring-Versuch wies eine Senkung auf 15 % auf.

WO 2005/042599

PCT/EP2004/052619

**Beispiel 8: Schmelzmodifizierung von NBR mit PTFE-Suspensionspolymerisat,
bestrahlt mit 500kGy**

Versuchsdurchführung und Abtrennung der Polymer-Matrix erfolgte analog Vergleichsbeispiel 4, es werden jedoch 20 g PTFE-Suspensionspolymerisat (TF 1750 von Dyneon), die mit 500 kGy bestrahlt wurden, verwendet.

Die IR-spektroskopische Untersuchung des abgetrennten und gereinigten PTFE-Mikropulvers ergab starke NBR-Absorptionen neben denen des PTFE als Nachweis für chemisch gekoppeltes PTFE-NBR-Material. Im Vergleichsbeispiel 4 (physikalische Mischung) war nur reines PTFE im IR-Spektrum nachweisbar.

Die tribologischen Untersuchungen wurden an vulkanisierten Probekörpern durchgeführt – die Versuche ergaben, dass das chemisch gekoppelte PTFE-SBR-Material einen vergleichbaren Gleitreibungskoeffizienten zu der physikalischen Mischung (Vergleichsbeispiel 4) aufweist, dass aber eine wesentlich erhöhte Verschleißfestigkeit zu beobachten ist. Der Verschleiß beim Klötzchen/Ring-Versuch wies eine Senkung auf 42 % auf.

Als weiterführende tribologische Untersuchung wurde kurz vor Abbruch des Laborkneterversuchs noch 0,5 Ma.-% PFPE (Perfluoropolyether, DuPont) zugegeben, was ergab, dass die vulkanisierten Probekörper Gleitreibungskoeffizienten im Vergleich zu der physikalischen Mischung (Vergleichsbeispiel 4) einen um ca. 30 % niedrigeren Wert aufweist und dass eine Zunahme der Verschleißfestigkeit zu beobachten ist. Der Verschleiß beim Klötzchen/Ring-Versuch wies eine Senkung auf 18 % auf.

**Beispiel 9: Schmelzmodifizierung von SBS mit plasmamodifizierten PTFE-
Mikropulvern**

40g SBS (Cariflex TR 1102 S, stabilisiert) wird bei 160°C im Laborkneteter mit 60 U/min aufgeschmolzen. Nach 3 Minuten werden 20 g plasmabehandeltes PTFE (TF 9205, thermisch abgebaut, Dyneon, mit Sauerstoffplasma modifiziert) zudosiert. 5 Minuten nach der PTFE-Zugabe wird der Versuch abgebrochen und das Material aus der Kneterkammer entfernt. Das SBS-Matrixmaterial wird durch Lösen in Methylenchlorid und Zentrifugieren vom PTFE-Festprodukt abgetrennt. Das Festprodukt/der Rückstand wird erneut mit Methylenchlorid aufgeschlämmt. Das Lösen/Extrahieren und Zentrifugieren wurde 4-mal wiederholt, dann das PTFE-Festprodukt abgetrennt und getrocknet. Die IR-spektroskopische Untersuchung der

WO 2005/042599

PCT/EP2004/052619

abgetrennten gereinigten PTFE-Mikropulver ergab SBS-Absorptionen neben denen des PTFE was chemisch gekoppeltes PTFE-SBS-Material nachweist. Im Vergleichsbeispiel 1, d. h. bei dem Versuch mit unbestrahltem PTFE-Mikropulver (physikalische Mischung) war nur reines PTFE im IR-Spektrum nachweisbar.

Die tribologischen Untersuchungen ergaben, dass die chemisch gekoppelte PTFE-SBS-Materialien dieses Beispiels vergleichbare Gleitreibungskoeffizienten zur physikalischen Mischung aufweisen, dass aber eine erhöhte Verschleißfestigkeit zu beobachten ist. Der Verschleiß beim Klötzchen/Ring-Versuch mit dem chemisch gekoppelten Material weist eine Senkung des Verschleißes um 20 % bis 35 % im Vergleich zur physikalischen Mischung (Vergleichsbeispiel 1) auf.

WO 2005/042599

PCT/EP2004/052619

Patentansprüche

1. Radikalisch gekoppelte PTFE-Polymer-Compounds, bestehend aus strahlenchemisch und/oder plasmachemisch modifizierten PTFE-Pulvern, an deren Partikeloberfläche olefinisch ungesättigte Polymere in Schmelze über eine reaktive Umsetzung chemisch radikalisch gekoppelt sind.
2. Radikalisch gekoppelte PTFE-Polymer-Compounds nach Anspruch 1, bei denen die Bindungsstelle der olefinisch ungesättigten Polymere mit der PTFE-Partikeloberfläche an der Polymerkette statistisch verteilt ist.
3. Radikalisch gekoppelte PTFE-Polymer-Compounds nach Anspruch 1, bei denen das PTFE-Pulver strahlenchemisch modifiziert ist.
4. Radikalisch gekoppelte PTFE-Polymer-Compounds nach Anspruch 3, bei denen das PTFE-Pulver mit einer Strahlendosis von größer 50 kGy strahlenchemisch modifiziert ist.
5. Radikalisch gekoppelte PTFE-Polymer-Compounds nach Anspruch 4, bei denen das PTFE-Pulver mit einer Strahlendosis von größer 100 kGy strahlenchemisch modifiziert ist.
6. Radikalisch gekoppelte PTFE-Polymer-Compounds nach Anspruch 1, bei denen das PTFE-Pulver in Gegenwart von Reaktanten strahlenchemisch modifiziert ist.
7. Radikalisch gekoppelte PTFE-Polymer-Compounds nach Anspruch 6, bei denen das PTFE-Pulver unter Sauerstoffeinfluss strahlenchemisch modifiziert ist.
8. Radikalisch gekoppelte PTFE-Polymer-Compounds nach Anspruch 1, bei denen die Polymere olefinisch ungesättigten Gruppen in der Hauptkette und/oder in der Seitenkette besitzen.
9. Radikalisch gekoppelte PTFE-Polymer-Compounds nach Anspruch 1, bei denen als olefinisch ungesättigte Polymere SBS, ABS, SBR, NBR, NR sowie weitere

WO 2005/042599

PCT/EP2004/052619

Butadien- und/oder Isopren-Homo-, -Co- oder -Ter-Polymere radikalisch gekoppelt sind.

10. Verfahren zur Herstellung von radikalisch gekoppelten PTFE-Polymer-Compounds nach einem der Ansprüche 1 bis 9, bei dem PTFE-Pulver mit reaktiven Perfluoralkyl-(peroxy-)Radikal-Zentren nach einer strahlenchemischen und/oder plasmachemischen Modifizierung in Schmelze unter Zugabe von olefinisch ungesättigten Polymeren reaktiv umgesetzt werden.
11. Verfahren nach Anspruch 10, bei dem strahlenchemisch modifiziertes PTFE-Pulver eingesetzt wird.
12. Verfahren nach Anspruch 10, bei dem das PTFE-Pulver mit einer Strahlendosis von größer 50 kGy strahlenchemisch modifiziert wird.
13. Verfahren nach Anspruch 12, bei dem das PTFE-Pulver mit einer Strahlendosis von größer 100 kGy strahlenchemisch modifiziert wird.
14. Verfahren nach Anspruch 10, bei dem das PTFE-Pulver in Gegenwart von Reaktanden strahlenchemisch modifiziert wird.
15. Verfahren nach Anspruch 14, bei dem das PTFE-Pulver unter Sauerstoffeinfluss strahlenchemisch modifiziert wird.
16. Verfahren nach Anspruch 10, bei dem das PTFE-Pulver als Mikropulver eingesetzt wird.
17. Verfahren nach Anspruch 10, bei dem die Reaktion in Schmelze in einem Schmelzemischer realisiert wird.
18. Verfahren nach Anspruch 17, bei dem die Reaktion in Schmelze in einem Extruder realisiert wird.

WO 2005/042599

PCT/EP2004/052619

19. Verfahren nach Anspruch 10, bei dem Polymere mit olefinisch ungesättigten Gruppen in der Hauptkette und/oder in der Seitenkette eingesetzt werden.
20. Verfahren nach Anspruch 10, bei dem als olefinisch ungesättigte Polymere SBS, ABS, SBR, NBR, NR sowie weitere Butadien- und/oder Isopren-Homo-, -Co- oder -Ter-Polymere eingesetzt werden.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/EP2004/052619

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C08F299/00 C08F8/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, PAJ, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 63 007455 A (ASAHI CHEM IND CO LTD) 13 January 1988 (1988-01-13) abstract	1-20
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 011, no. 222 (C-435), 18 July 1987 (1987-07-18) & JP 62 036431 A (INOUE MTP CO LTD), 17 February 1987 (1987-02-17) abstract	1-20
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 2003, no. 03, 5 May 2003 (2003-05-05) & JP 2002 338931 A (HITACHI CABLE LTD), 27 November 2002 (2002-11-27) abstract	1-20

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

29 March 2005

Date of mailing of the international search report

05/04/2005

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer:

BaekeImans, D

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2004/052619

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 014, no. 252 (E-0934), 30 May 1990 (1990-05-30) & JP 02 072771 A (FUJI PHOTO FILM CO LTD; others: 01), 13 March 1990 (1990-03-13) abstract	1-20
X	US 5 169 675 A (BARTOSZEK-LOZA ET AL) 8 December 1992 (1992-12-08) claims; examples	1-20

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No.

PCT/EP2004/052619

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
JP 63007455	A	13-01-1988	NONE	
JP 62036431	A	17-02-1987	NONE	
JP 2002338931	A	27-11-2002	NONE	
JP 02072771	A	13-03-1990	JP 2108223 C	06-11-1996
			JP 8013100 B	07-02-1996
			US 5087936 A	11-02-1992
US 5169675	A	08-12-1992	EP 0297795 A2	04-01-1989
			JP 1087640 A	31-03-1989

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/052619

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C08F299/00 C08F8/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 C08F

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, PAJ, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Beiz. Anspruch Nr.
X	JP 63 007455 A (ASAHI CHEM IND CO LTD) 13. Januar 1988 (1988-01-13) Zusammenfassung	1-20
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN Bd. 011, Nr. 222 (C-435), 18. Juli 1987 (1987-07-18) & JP 62 036431 A (INOUE MTP CO LTD), 17. Februar 1987 (1987-02-17) Zusammenfassung	1-20
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN Bd. 2003, Nr. 03, 5. Mai 2003 (2003-05-05) & JP 2002 338931 A (HITACHI CABLE LTD), 27. November 2002 (2002-11-27) Zusammenfassung	1-20
-/-		

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E Älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

29. März 2005

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

05/04/2005

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Baekelmans, D

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Abdruckzeichen

PCT/EP2004/052619

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Beitr. Anspruch Nr.
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN Bd. 014, Nr. 252 (E-0934), 30. Mai 1990 (1990-05-30) & JP 02 072771 A (FUJI PHOTO FILM CO LTD; others: 01), 13. März 1990 (1990-03-13) Zusammenfassung	1-20
X	US 5 169 675 A (BARTOSZEK-LOZA ET AL) 8. Dezember 1992 (1992-12-08) Ansprüche; Beispiele	1-20

INTERNATIONALE RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/052619

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
JP 63007455	A	13-01-1988	KEINE	
JP 62036431	A	17-02-1987	KEINE	
JP 2002338931	A	27-11-2002	KEINE	
JP 02072771	A	13-03-1990	JP 2108223 C	06-11-1996
			JP 8013100 B	07-02-1996
			US 5087936 A	11-02-1992
US 5169675	A	08-12-1992	EP 0297795 A2	04-01-1989
			JP 1087640 A	31-03-1989

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.